DIE DRUCKABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT VON ALKALIHALOGENIDEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt
von

Willi Biermann
aus Duisburg

Göttingen 1959

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. E. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1959

Überreicht vom Verfasser

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge", **25**, 1/2, 1960
Herausgegeben von Th. Förster, W. Jost, G.-M. Schwab

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, I

Von

W. Biermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 12 Abbildungen im Text

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
FRANKFURT AM MAIN
1960

6211/61

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, I

Von

W. Biermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 1. 60)

Ziel der Arbeit war es, die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ionenkristallen mit Schottky-Fehlordnung zu bestimmen. Es wurde die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalihalogenide *NaCl*, *KCl* und *KJ* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen an Einkristallen und Preßkörpern gemessen und versucht, die Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten zu bestimmen.

Es wird der Aufbau der Apparatur beschrieben, mit der die elektrische Leitfähigkeit bis 700 °C und bei Drucken bis 500 Atm gemessen werden konnte. Anschließend wird über die Ergebnisse berichtet, die bei den Versuchen zur Bestimmung der Einstellgeschwindigkeit gewonnen wurden. Zum Schluß folgen die Messungen der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *NaCl*. Über die Meßergebnisse an *KCl* und *KJ* soll erst in einem zweiten Teil berichtet werden.

Durch Einführung einer von der Gitterkonstanten und damit von der Temperatur abhängigen Aktivierungsenergie konnte Jost[1] die Diskrepanz zwischen dem aus einfachen Modellvorstellungen abgeleiteten Vorfaktor in der Leitfähigkeitsformel und dem durch Experimente gefundenen beseitigen. Zugleich ließ sich dadurch ein Druckeinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit voraussagen, da der Gitterabstand außer durch Temperatur auch durch Druckänderungen beeinflußt werden kann. Eine Druckerhöhung hat den gleichen Einfluß auf die Leitfähigkeit wie eine entsprechende Temperaturerniedrigung. Messungen[2,3] zeigten, daß durch Druck sowohl eine Änderung der Beweglichkeit als auch der Zahl der Fehlstellen bewirkt wird. Die

[1] W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 129.

[2] W. Jost und S. Mennenöh, Z. physik. Chem. **196** (1950) 188.

[3] S. Kurnick, J. chem. Physics **20** (1952) 218.

bisher untersuchten Substanzen[2,3,4,5,6] besaßen alle FRENKEL-Fehlordnung, bei der bei Änderung des Fehlordnungsgrades keine wesentliche Volumenänderung auftritt. Bei SCHOTTKY-Fehlordnung dagegen ändert sich auch mit der Zahl der Fehlstellen das Volumen, da bei der Schaffung einer Leerstelle ein Gitterbaustein zu einer Grenzfläche diffundieren und dort neu angebaut werden muß. Folglich ist bei SCHOTTKY-Fehlordnung ein größerer Druckeffekt als bei FRENKEL-Fehlordnung zu erwarten, da zu dem Druckeinfluß auf das Gitter noch dieser Volumeneffekt hinzukommt. Eine Druckerhöhung verringert die Zahl der thermischen Leerstellen und entspricht damit ebenfalls einer Temperaturerniedrigung.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen mit SCHOTTKY-Fehlordnung ist gegeben durch:

$$\sigma = e(n^+ u^+ + n^- u^-). \tag{1}$$

n^+ = Zahl der Kationenleerstellen pro cm³,
n^- = Zahl der Anionenleerstellen pro cm³,
e = Elementarladung,
u = Beweglichkeit.

Aus Überführungsmessungen ist bekannt, daß bei den reinen Alkalihalogeniden *NaCl*, *KCl* und *KJ* der Stromtransport überwiegend von den Kationen übernommen wird. Da im Bereich der Eigenleitung die Überführungszahlen nicht sehr stark von der Temperatur abhängen und die Eigenleitung sich durch einen eingliedrigen Ausdruck $\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$ darstellen läßt, sei im folgenden stets angenommen, daß die Überführungszahlen konstant sind. Die Eigenleitung läßt sich dann zweckmäßig darstellen durch

$$\sigma = \frac{1}{t^+} e\, n_{th}^0\, u^+, \tag{2}$$

wobei nur noch die Zahl der thermisch gebildeten Kationenleerstellen im reinen Kristall n_{th}^0 und die Beweglichkeit u^+ von der Temperatur und vom Druck abhängen, während die Kationenüberführungszahl t^+ konstant sein soll. Durch Differenzieren von Gl. (2) nach dem Druck p erhält man für den Druckkoeffizienten der Eigenleitung:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{n_{th}^0}\frac{\partial n_{th}^0}{\partial p} + \frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p}. \tag{3}$$

[4] W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem., Abt. B **34** (1936) 348.
[5] H. K. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 302.
[6] W. BIERMANN und H. J. OEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 163.

Die Störleitung der Alkalihalogenide ist gegeben durch:

$$\sigma = e\,N\,y\,u^{+} \qquad (t^{+} \approx 1). \tag{4}$$

N = Zahl der normalen Kationengitterplätze pro cm³,
y = Molenbruch der zweiwertigen Kationen.

Die Zahl der Leerstellen $N\,y$, hervorgerufen durch stets vorhandene Spuren von Verunreinigungen oder durch definierte Zusätze von zweiwertigen Kationen, ist von der Temperatur und vom Druck unabhängig. Eine Assoziation zwischen Leerstellen und zweiwertigen Kationen sei vernachlässigt. Dann erhält man für den Druckkoeffizienten der Störleitung:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{u^{+}}\frac{\partial u^{+}}{\partial p}. \tag{5}$$

Aus dem Druckkoeffizienten der Eigenleitung und der Störleitung läßt sich folglich sowohl die Änderung der Zahl der thermischen Leerstellen als auch die Änderung der Beweglichkeit mit dem Druck bestimmen.

Im Übergangsgebiet zwischen Eigenleitung und Störleitung sind thermisch gebildete Leerstellen n_{th} und die durch zweiwertige Kationen gebildeten Leerstellen in gleicher Größenordnung vorhanden; man erhält durch Differenzieren von

$$\sigma = (n_{th} + N\,y)\,e\,u^{+} \tag{6}$$

für die Druckabhängigkeit:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{1+(Ny)/n_{th}}\frac{1}{n_{th}}\frac{\partial n_{th}}{\partial p} + \frac{1}{u^{+}}\frac{\partial u^{+}}{\partial p}. \tag{7}$$

Für die Zahl der Leerstellen gilt nach der SCHOTTKY-WAGNERschen Theorie:

$$n_{th}\,(n_{th} + N\,y) = (n_{th}^{0})^{2} \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT}\right). \tag{8}$$

Da n_{th} bei konstantem y monoton und stetig mit der Temperatur zunimmt, steigt der Druckkoeffizient* im Übergangsgebiet mit zunehmender Temperatur monoton und stetig von dem Wert $\frac{1}{u^{+}}\frac{\partial u^{+}}{\partial p}$ auf den Wert $\left(\frac{1}{n_{th}^{0}}\frac{\partial n_{th}^{0}}{\partial p} + \frac{1}{u^{+}}\frac{\partial u^{+}}{\partial p}\right)$.

* Wenn im folgenden von einer Zu- oder Abnahme des Druckkoeffizienten gesprochen wird, so ist stets der Absolutwert $\left|\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right|$ gemeint.

Die durch Gl. (7) wiedergegebene Kurve besitzt einen Wendepunkt bei $n_{th} = y$, also dort, wo auch der „Knick“ * in der Leitfähigkeitskurve auftritt.

Aufbau der Apparatur

Die Druckbombe. Für die bisherigen Messungen der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb 450 °C wurden Druckbomben benutzt, bei denen sich der Verschluß der Bombe im Ofen befand. Da die Bomben bei jedem Probenwechsel auf- und zugeschraubt werden mußten, bereitete ihre Dichtung nach längerem Gebrauch in vielen Fällen Schwierigkeiten. Es wurde daher eine Druckbombe konstruiert, bei der sich der Verschluß nicht im Ofen befand und daher ohne große Mühe abgedichtet werden konnte. Ferner wurde dadurch eine einfache Anbringung der Elektroden an die Probe erreicht, so daß auch der Absolutwert der Leitfähigkeit bestimmt werden konnte.

Ein Rundstab aus „Remanit 1880 ST“, 650 mm lang mit einem Durchmesser von 55 mm, wurde einseitig aufgebohrt. Der Durchmesser der Bohrung betrug 20 mm. Auf der geschlossenen Seite wurde die Heizwickelung aufgebracht, während die offene Seite, die nach unten aus dem Ofen herausragte, mit Kühlrippen und einem Kühlmantel für Wasserkühlung versehen wurde, so daß der Verschluß mit zwei isolierten elektrischen Durchführungen auf Raumtemperatur gehalten werden konnte. Die Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die Druckbombe. Die isolierten Durchführungen bestanden aus konischen Kupferstäben, die mit Plexiglas überzogen in konischen Durchbohrungen saßen. Zur Druckübertragung wurde reiner Stickstoff benutzt, der den handelsüblichen Vorratsflaschen entnommen wurde.

Der Einsatz der Druckbombe bestand aus einem dünnwandigen Nickelrohr, das oben geschlossen und unten mit dem Verschluß fest verbunden war. Der Einsatz konnte nach unten aus der Druckbombe herausgezogen werden. Durch Fenster in der Rohrwandung wurde die Probe zwischen zwei mit Silberblechen überzogenen Zylindern eingesetzt. Einen Schnitt durch den oberen Teil des Bombeneinsatzes zeigt Abb. 2. Im unteren Teil des Einsatzes, der auf Zimmertemperatur

* Da die Steigung der Leitfähigkeitskurve sich in einem größeren Übergangsintervall stetig ändert, ist im folgenden, wenn von einem Knick in der Leitfähigkeitskurve gesprochen wird, stets der Schnittpunkt der verlängerten Geraden des Eigenleitungs- und des Störleitungsastes gemeint.

blieb, befand sich eine Feder, die über einen langen, isolierten Stab die beiden Zylinderelektroden gegen die Probe preßte. Der Anpreßdruck betrug etwa 4 kg/cm². Der obere Zylinder war geerdet, während

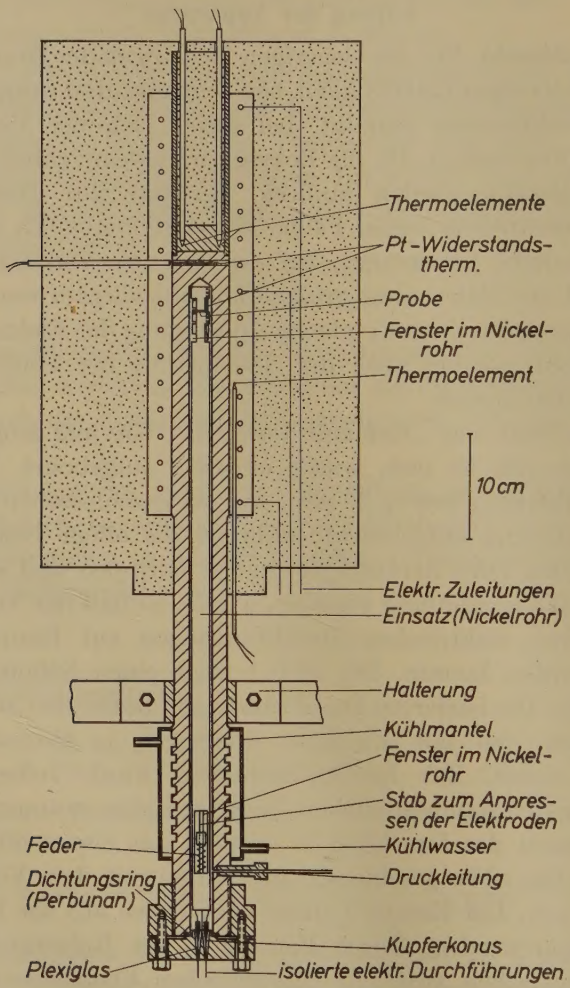

Abb. 1. Schnitt durch die Druckbombe

der untere mit einer der isolierten Durchführungen am Verschluß verbunden war. Der Widerstand der Isolation der Zuleitung und seine Änderung unter Druck wurde mehrfach nachgeprüft; er war im allgemeinen um einen Faktor 10^3 größer als die Probenwiderstände.

Temperaturmessung und Regelung. Der Ofen besaß zwei getrennte Heizwickelungen, so daß ein störender Temperaturgradient am Ort der Probe vermieden werden konnte. Die genaue Temperaturmessung erfolgte an zwei Stellen: Ein Platin-Widerstandsthermometer befand sich in der Bombenwandung oberhalb der Probe, während sich ein zweites in der Bombe neben der Probe befand. Die Wickelung des

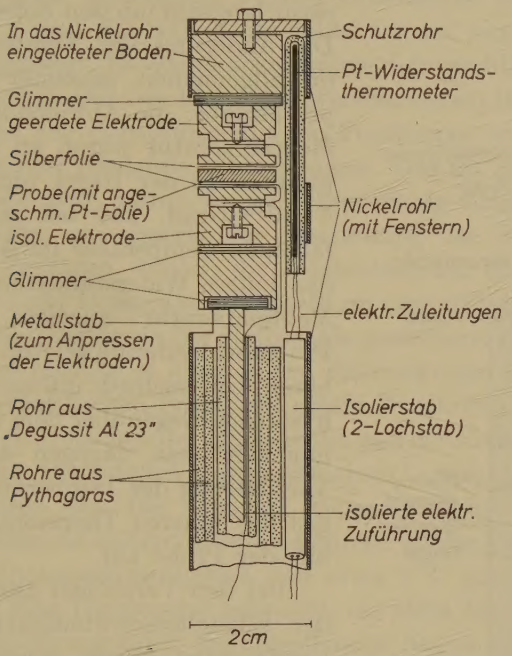

Abb. 2. Schnitt durch den oberen Teil des Einsatzes der Druckbombe

zweiten Thermometers von 50 Ω bei 0 °C war in Keramikmasse eingebettet und hatte eine Länge von 25 mm. Die Wickelung befand sich unmittelbar neben den beiden Metallzylindern mit der dazwischen eingeklemmten Probe. Da das Thermometer in der Druckbombe auch den Druckänderungen ausgesetzt war, mußte der Einfluß der Widerstandsänderung von Platin[7] unter Druck bei der Messung berücksichtigt werden. Die Angaben der beiden Platin-Widerstandsthermometer stimmten im thermischen Gleichgewicht bei Berücksichtigung der Druckkorrektion für das innere Thermometer stets überein. Damit war eine gute Kontrolle der Temperatur erreicht.

[7] P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure; London (1952).

Die Temperatur konnte, sobald mit der Druckbehandlung begonnen wurde, nicht mehr konstant gehalten werden, da auch bei langsamer Zuführung des komprimierten Gases eine adiabatische Erwärmung oder bei Expansion eine entsprechende Abkühlung nicht zu vermeiden war. Die Regelung der Temperatur wurde dann von Hand so vorgenommen, daß die Temperatur langsam um den Sollwert pendelte. Die Änderung der Temperatur betrug im allgemeinen maximal $3 \cdot 10^{-2}$ Grad pro Minute; die Abweichungen von der Meßtemperatur waren an den Umkehrpunkten in der Regel nicht größer als $5 \cdot 10^{-2}$ Grad. Die bei steigender und fallender Temperatur im Augenblick, da das innere Widerstandsthermometer die Meßtemperatur anzeigte, gemessenen Probenwiderstände zeigten keinen merkbaren Unterschied infolge Temperaturhysterese. Gegenüber dem äußeren Thermometer trat dagegen eine deutliche Verzögerung der Temperaturschwankungen des inneren Thermometers und damit der Probe auf.

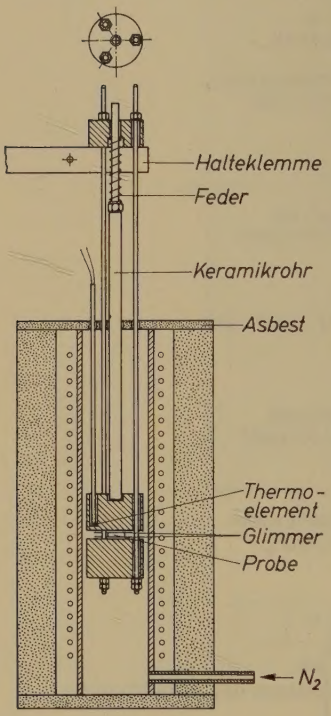

Abb. 3. Vorrichtung zum „Anschmelzen" der *Pt*-Elektroden

Bei den Versuchen zur Beobachtung der Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten wurde dagegen die Temperaturregelung so vorgenommen, daß die Temperatur schneller um den Sollwert pendelte. In diesem Fall unterschieden sich die bei steigender und fallender Temperatur gemessenen Werte etwas voneinander. Die Druckkoeffizienten wurden in fast allen Fällen durch mehrmalige Kompression und Expansion ermittelt, so daß die angegebenen Werte stets Mittelwerte darstellen.

Widerstandsmessung der Proben. Die Probenwiderstände wurden in einer symmetrischen Brückenschaltung gemessen, deren Kernstück ein Differentialübertrager war. Als Stromquelle diente ein Pegelsender von 0,05 bis 20 kHz, dessen Spannung zwischen 50 und 500 mV variiert und so niedrig wie möglich gehalten wurde. Zum Nullabgleich

wurde ein Oszillograph benutzt, um einen vollständigen, insbesondere auch kapazitiven Abgleich zu erreichen. Als Meßnormal standen ein fünfdekadiger Widerstand mit kontinuierlicher 0,1 Ω-Dekade und ein geeichter Stöpselrheostat von maximal 110 kΩ zur Verfügung. In dieser Brückenschaltung konnten die Widerstände auf 5 Stellen gemessen werden.

Die Meßproben. Untersucht wurden Einkristalle und Preßkörper aus *NaCl*, *KCl* und *KJ*. Die Einkristalle wurden von der Fa. Karl Korth, Kiel, geliefert. Es waren abzentrierte, feingeschliffene Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm und verschiedenen Dicken zwischen 0,7 und 6 mm. Die Substanzen für die Preßkörper wurden von den Firmen Merck und Riedel-de-Haen bezogen. Das als Zusatz benutzte $CaCl_2$, $SrCl_2$ und BaJ_2 wurde vor der Verwendung vorsichtig in einem elektrischen Ofen entwässert. Zur Herstellung der Preßkörper mit zweiwertigen Zusätzen wurden die entsprechenden Substanzmengen abgewogen, in einer Reibschale vermischt, in einem Tiegel geschmolzen und anschließend wieder in der Reibschale gemörsert. Die Herstellung der Preßkörper erfolgte in einer Form, die evakuiert werden konnte, unter einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 10000 kg/cm^2. An die beiden Stirnflächen der Einkristalle und der Preßkörper wurden 0,01 mm dicke Platinfolien „angeschmolzen", eine Methode[8,9], die sich gut bewährt hat. Die benutzte Apparatur zeigt Abb. 3. Durch die Feder wurden die Folien mit etwa 4 kg/cm^2 an die Probe angepreßt. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 2 °C pro Minute wurde die Probe auf eine Temperatur gebracht, die etwa 10 bis 20 °C unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Salzes lag. Nach 15 Minuten wurde die Probe mit der gleichen Geschwindigkeit wieder abgekühlt. Die Widerstandskapazität wurde durch Ausmessen der Probe mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt.

Die Meßergebnisse

In den Abb. 4 und 5 ist das Widerstandsverhältnis R/R_0 gegen den Druck p bei konstanter Temperatur aufgetragen. Man findet leicht nach oben gebogene, reproduzierbare Kurven. Um dieses zu verdeutlichen, ist bei zwei Kurven die Tangente bei $p = 1$ Atm als ge-

[8] T. E. Phipps, W. D. Lansing and T. G. Cooke, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 112.

[9] W. Lehfeld, Z. Physik 85 (1933) 717.

strichelte Gerade eingezeichnet worden. Die Steigung $\frac{\partial (R/R_0)}{\partial p}$ findet man proportional zu R/R_0. Für die Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit $\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p}$ erhält man daher in dem gemessenen Druckintervall von 1 bis 500 Atm konstante, vom Druck unabhängige

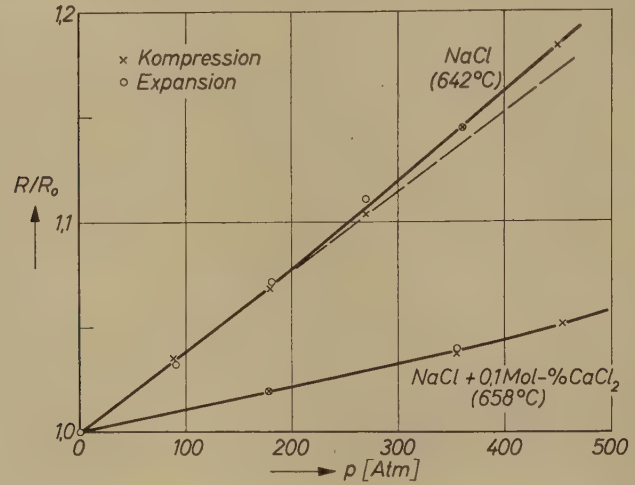

Abb. 4. Druckabhängigkeit des Widerstandes zweier *NaCl*-Proben

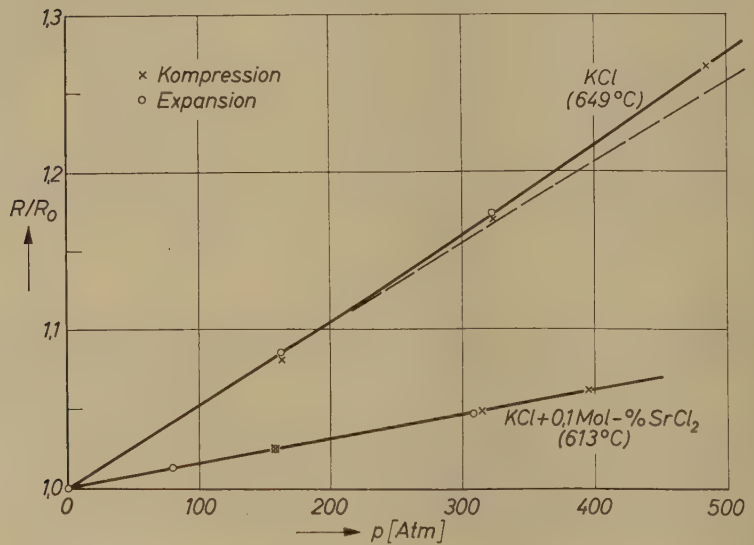

Abb. 5. Druckabhängigkeit des Widerstandes zweier *KCl*-Proben

Werte. Dieses Ergebnis findet man bei allen gemessenen Druckkoeffizienten von *NaCl*, *KCl* und *KJ* mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen. Die in den Abb. 4 und 5 gezeigten Messungen sind nur als Beispiele ausgewählt worden.

Bei neu eingebauten Proben wurde bei der ersten Kompression in vielen Fällen ein von den späteren Werten abweichender Druckkoeffizient gefunden. Es wurde daher bei allen Proben die erste Druckbehandlung nicht berücksichtigt. Die gemessenen Werte weichen im allgemeinen nur maximal 5% von den angegebenen Mittelwerten ab. Eine Ausnahme bilden nur einige Proben von *KJ* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen; bei ihnen wurden größere Abweichungen gefunden. Ein Unterschied zwischen Werten, die durch Kompression und solchen, die durch Expansion erhalten wurden, war nicht festzustellen.

Die Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten

Während im allgemeinen Druckänderungen von 150 Atm in etwa 5 bis 10 Minuten vorgenommen wurden, erfolgte bei den Versuchen zur Beobachtung der Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit die Druckänderung in etwa 2 Minuten. Durch diese schnellen Änderungen traten infolge adiabatischer Erwärmung bzw. Abkühlung starke Temperaturänderungen auf. Die Temperaturregelung wurde frühzeitig so betätigt, daß die Temperatur wieder um die Meßtemperatur pendelte, und zwar so, daß sie sowohl möglichst schnell nach Abschluß der Druckänderung als auch in kurzen Zeitabständen durch den Sollwert ging. Abweichend von den übrigen Messungen wurde also bei der Beobachtung der Einstellgeschwindigkeit versucht, in einem kurzen Zeitintervall nach der Druckänderung möglichst schnell einige Meßpunkte zu erhalten. Etwa eine Minute nach Abschluß der Druckänderung zeigte das innere Thermometer zum erstenmal wieder den Sollwert an. Da jedoch die Abweichungen von der Meßtemperatur während der Druckänderungen sehr groß waren, ist anzunehmen, daß sich innerhalb einer Minute in der Bombe noch kein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Untersucht wurden Einkristalle und Preßkörper aus reinem *NaCl* und *KCl* sowie Preßkörper der genannten Salze mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Bei allen Proben, sowohl bei Einkristallen als auch bei Preßkörpern aus p.a. Substanzen und bei Proben mit Zusätzen, wurde etwa das gleiche Ergebnis gefunden. Ferner konnte kein

Einfluß der Temperatur auf die Einstellgeschwindigkeit beobachtet werden. Als Beispiele mögen die in Abb. 6, 7 und 8 gezeigten Kurven dienen. Die eingetragenen Sekunden geben die Zeit an, in der sich der Widerstand bis auf 10% seines Endwertes eingestellt hat. Als Zeitnullpunkt wurde der Mittelwert zwischen Beginn und Ende der Druckänderung gewählt. Die gefundenen Zeiten schwanken stets zwischen 100 und 200 Sekunden; nach weiteren zwei Minuten ist in fast allen Fällen der Endwert erreicht.

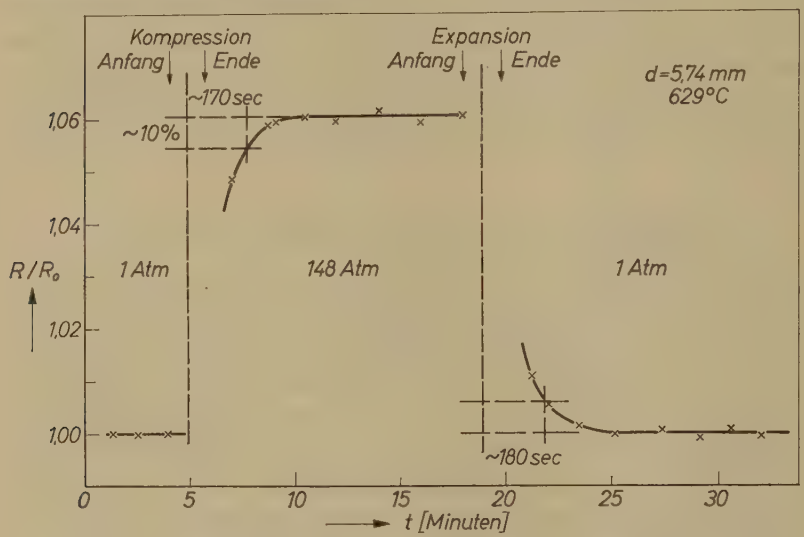

Abb. 6. Gleichgewichtseinstellung bei einem *NaCl*-Einkristall (Probendicke 5,74 mm)

Da unabhängig von der Probenart stets etwa der gleiche Verlauf gefunden wurde, ist anzunehmen, daß er nicht die Einstellgeschwindigkeit des durch Druck verschobenen Fehlstellengleichgewichtes wiedergibt, sondern nur die Gleichgewichtseinstellung der Temperatur in der Bombe, insbesondere zwischen Probe und innerem Thermometer. Denn man sollte erwarten, daß sich die Gleichgewichtseinstellung bei den Einkristallen mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke von $\sim 5{,}7$ mm von der der Preßkörper und vor allem von der der Proben mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen unterscheidet.

Bei Kristallen mit Schottky-Fehlordnung ist die Gleichgewichtseinstellung der thermischen Fehlstellen nur durch Diffusion von Leerstellen nach Grenzflächen und Versetzungen oder in umgekehrter

Richtung möglich, ein Vorgang, der unter Umständen einige Zeit erfordert, während man annehmen kann, daß sich die Beweglichkeit bei Temperatur- oder Druckänderung momentan auf ihren neuen

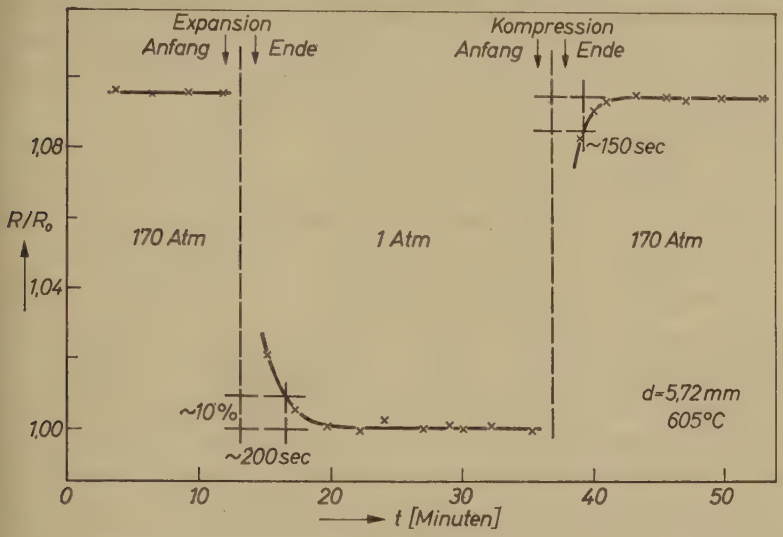

Abb. 7. Gleichgewichtseinstellung bei einem *KCl*-Einkristall (Probendicke 5,72 mm)

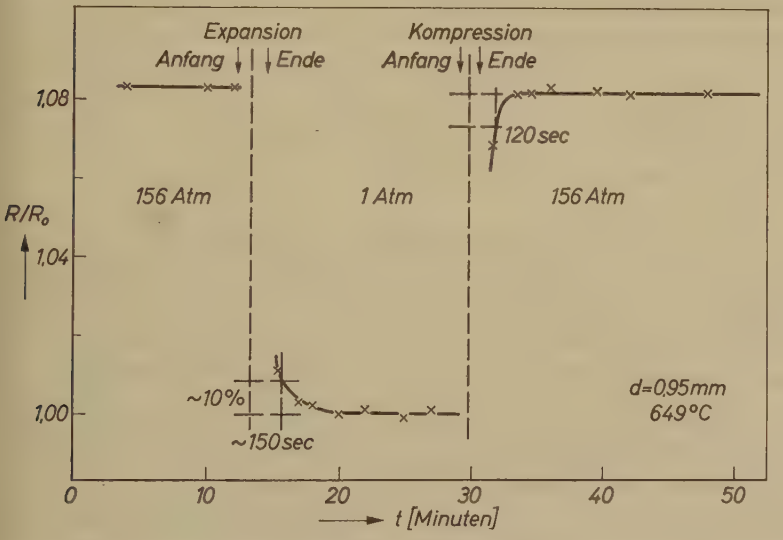

Abb. 8. Gleichgewichtseinstellung bei einem *KCl*-Einkristall (Probendicke 0,95 mm)

Wert einstellt. Für einen idealisierten Einkristall, der völlig frei von Versetzungen sein soll, läßt sich die Einstellgeschwindigkeit des Fehlstellengleichgewichtes aus der Beweglichkeit der Leerstellen abschätzen[10]. Für so idealisierte Einkristalle von 5,7 mm Dicke erhält man, wenn man sie als unendlich ausgedehnte Scheiben annimmt, folgende Zeiten, in der sich die Leitfähigkeit im Bereich der Eigenleitung bis auf 10% des Endwertes einstellen sollte:

NaCl	45 Minuten	(600 °C)
KCl	140 Minuten	(600 °C).

Für idealisierte Einkristallplatten von 1 mm Dicke erhält man:

NaCl	80 Sekunden	(600 °C)
KCl	240 Sekunden	(600 °C).

Aus den Messungen dagegen ist zu entnehmen, daß auch bei den 5,7 mm dicken Einkristallen bereits innerhalb von etwa zwei Minuten der Endwert bis auf 10% erreicht ist, so daß man mit einer großen Versetzungsdichte rechnen muß. Bei den Proben mit Zusätzen ist die Zahl der Fehlstellen konstant, es ändert sich nur die Beweglichkeit. Man sollte daher annehmen, daß sich bei ihnen nach Abschluß der Druckänderung der neue Widerstand sofort einstellt.

Abschließend kann wohl gesagt werden, daß die gemessene Einstellgeschwindigkeit wahrscheinlich der Gleichgewichtseinstellung der Temperatur zwischen Probe und innerem Thermometer zuzuordnen ist, während die Einstellung des durch Druckänderungen verschobenen thermischen Leerstellengleichgewichts schneller erfolgt. Für die untersuchten Proben läßt sich daher nur eine maximale Einstellzeit von etwa zwei Minuten angeben.

Die elektrische Leitfähigkeit von *NaCl*

NaCl ohne Zusätze: Es wurden Preßkörper aus *NaCl* p.a. Merck und Einkristalle untersucht. Die Leitfähigkeit der Proben ist in Abb. 9 dargestellt. Oberhalb 570 °C liegen alle Meßpunkte hinreichend genau auf einer Geraden, die den Eigenleitungsast für *NaCl* darstellt. Ein Unterschied zwischen Preßkörpern und Einkristallen ist nicht festzustellen. Bei tieferen Temperaturen unterscheiden sich die einzelnen Proben infolge ihres unterschiedlichen Reinheitsgrades. Bei einem Preßkörper erfolgt ein Umbiegen der Leitfähigkeitskurve in den Störleitungsast erst bei etwa 515 °C (Kurve *A*). Es ist die sauberste *NaCl*-

[10] W. Jost, Diffusion; Darmstadt (1957) 58.

Probe. Den größten Gehalt an Verunreinigungen besitzen zwei dünne Einkristallscheiben; ihre Leitfähigkeit biegt bei etwa 575 °C in den Störleitungsast um. Da sich ihre Werte nicht stark unterscheiden, wurde nur eine mit C bezeichnete Kurve durch die Meßpunkte gelegt.

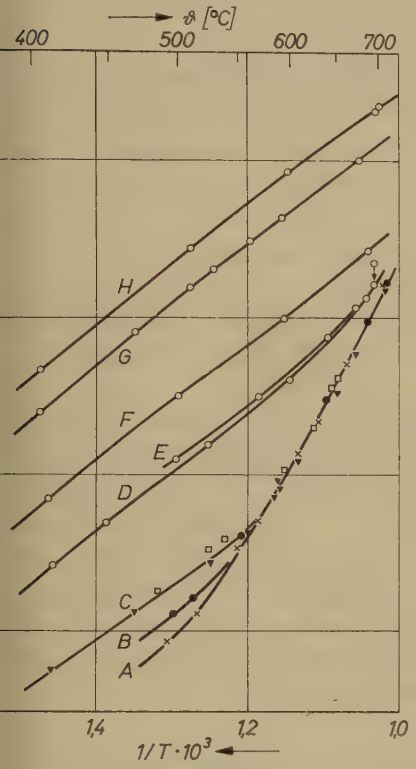

Abb. 9

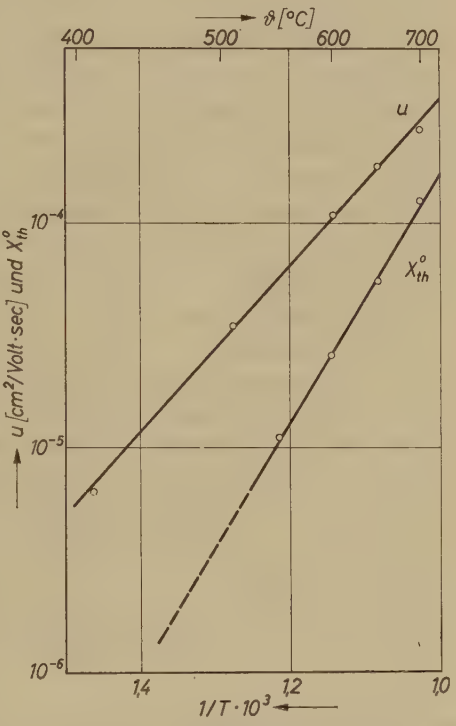

Abb. 10

Abb. 9. Elektrische Leitfähigkeit von *NaCl*. Kurve *A* und *B*: 2 Preßkörper aus *NaCl* p.a. Merck; Kurve *C*: 2 Einkristallproben; Kurve *D* und *E*: *NaCl* + ~ 0,004 Mol-% $CdCl_2$; Kurve *F*: *NaCl* + 0,01 Mol-% $CaCl_2$; Kurve *G*: *NaCl* + 0,1 Mol-% $CaCl_2$; Kurve *H*: *NaCl* + 0,2 Mol-% $CaCl_2$

Abb. 10. Beweglichkeit und Leerstellenkonzentration im *NaCl*

Die Meßpunkte der übrigen Proben liegen zwischen den Kurven *A* und *C*; zur besseren Übersicht ist nur noch die Kurve *B* eingezeichnet worden. Die Ausgangssubstanz für die Preßkörper wurde der gleichen Chemikalienflasche entnommen; der Gehalt an Verunreinigungen ist jedoch bei den Proben verschieden. Da die Leitfähigkeit sehr empfindlich gegen Spuren von Verunreinigungen ist, wird der Unterschied

verständlich, wenn man bedenkt, daß das Salz erst noch zu Tabletten gepreßt werden mußte.

Die gemessenen Werte im Bereich der Eigenleitung lassen sich darstellen durch:

$$\sigma = 5 \cdot 10^5 \exp(-42600/RT).$$

NaCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen: Die ersten Messungen wurden an *NaCl*-Proben mit Zusätzen von $CdCl_2$ ausgeführt[11]. Die Leitfähigkeit dieser Proben nahm jedoch während der ersten Stunden bei konstanter Temperatur stark ab, ein Effekt, der schon früher beobachtet wurde[12]. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher $CaCl_2$ benutzt. Das Ca^{++}-Ion besitzt einen Radius von 1,06 Å (nach Goldschmidt), der nicht zu stark von dem des Na^+ (0,98 Å) abweicht. Die Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von $CaCl_2$ war zeitlich konstant und stets reproduzierbar. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 9 dargestellt.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen läßt sich nach Gl. (4) und (2) die Beweglichkeit und die Leerstellenkonzentration berechnen. Das Ergebnis zeigt Abb. 10; eingetragen ist der Molenbruch der thermischen Leerstellen $x_{th}^c = n_{th}^c/N$ und die Beweglichkeit u. Für die Berechnung wurden die von Tubandt, Reinhold und Liebold[13] gemessenen Überführungszahlen benutzt. Die berechneten Werte lassen sich hinreichend gut durch die Exponentialfunktionen $u^- = 1{,}9 \exp(-17000/RT)$ und $n_{th}^c = 1{,}2 \cdot 10^{24} \exp(-25300/RT)$ darstellen.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *NaCl*

NaCl ohne Zusätze: Das Ergebnis der Messungen gibt Abb. 11 wieder. Es sind die Druckkoeffizienten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Oberhalb 650 °C stimmt die Druckabhängigkeit bei allen Proben auf $+2\%$ überein. Ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Einkristalle und der Preßkörper ist nicht festzustellen. Bei der Probe *A* mit dem geringsten Gehalt an Verunreinigungen setzt erst unterhalb 600 °C ein starkerer Abfall des Druckkoeffizienten mit fallender Temperatur ein. Der Wert, auf den die Druckabhängigkeit abfällt,

[11] W. Biermann, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 246.
[12] H. W. Etzel and R. J. Maurer, J. chem. Physics **18** (1950) 1003.
[13] C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Z. anorg. Chem. **197** (1931) 225.

konnte nicht mehr gemessen werden[11]. Dagegen konnte bei den beiden dünnen Einkristallen (Kurve *C*), die die meisten Verunreinigungen enthielten, die Druckabhängigkeit bis etwa 400 °C verfolgt werden. Der obere Kurvenabschnitt entspricht der Eigenleitung, der untere der Störleitung. Der Verlauf der Kurve *C* stimmt mit dem theoretisch nach Gl. (7) zu erwartenden gut überein. Der Wendepunkt liegt bei ~575 °C, bei der gleichen Temperatur, bei der auch der „Knickpunkt" in der Leitfähigkeitskurve auftritt. Ebenso wie der Störleitungsast der

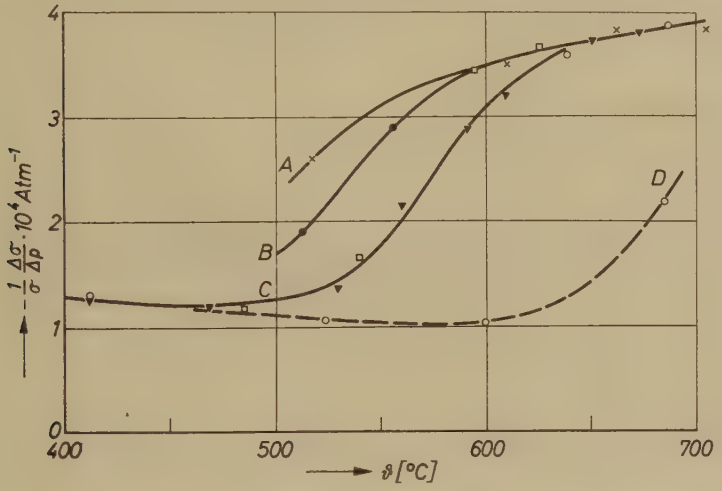

Abb. 11. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *NaCl* (vgl. Beschriftung der Abb. 9)

Probe *B* (Abb. 9) liegt auch die Druckkoeffizientenkurve in dem Übergangsgebiet zwischen den Kurven *A* und *C*. Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit der Preßkörper wird mit fallender Temperatur auf den Wert des Druckkoeffizienten der Störleitung, wie er an den Einkristallen *C* unterhalb 500 °C gemessen wurde, abfallen. Die in Abb. 11 gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Probe mit einem Zusatz an zweiwertigen Kationen (Probe *D*). Sie ist mit eingezeichnet worden, da bei ihr oberhalb 650 °C bereits ein starker Anstieg der Druckkoeffizienten mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Die theoretische Voraussage, daß der Wendepunkt der Druckkoeffizientenkurve und der „Knickpunkt" der zugehörigen Leitfähigkeitskurve bei der gleichen Temperatur liegen sollen, ist in einem großen Temperaturintervall gut erfüllt.

NaCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen: Die Abb. 12 gibt die gemessenen Druckkoeffizienten der Proben mit Zusätzen wieder. Bei den Proben *D*, *E* und *F* ist bei hohen Temperaturen noch ein Anstieg zu erkennen, der durch die Druckabhängigkeit der thermischen Leerstellen verursacht wird. Bei den Proben *G* und *H* ist die Zusatzkonzentration bereits so groß, daß bei ihnen auch bei hoher Temperatur die Zahl der thermischen Leerstellen verschwindend klein ist. In diesem Fall wird die Druckabhängigkeit nach Gl. (5) nur noch durch eine

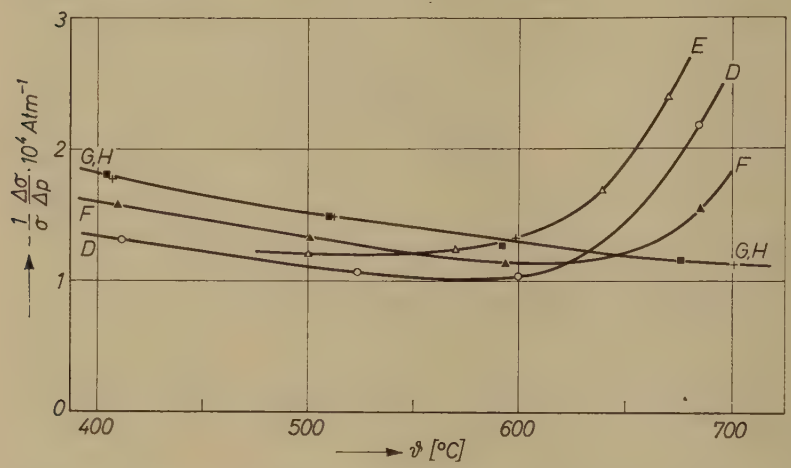

Abb. 12. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *NaCl* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen (vgl. Beschriftung der Abb. 9)

Änderung der Beweglichkeit hervorgerufen. Die Meßpunkte der Proben *G* und *H* liegen auf der gleichen Kurve. Auffallend ist, daß die Kurven *D*, *E* und *F* nicht für $y \gg x_{th}$ in diese Kurve einmünden, die die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit darstellen sollte. Mit zunehmender Zusatzkonzentration nimmt vielmehr der Druckkoeffizient etwas zu. Ferner durchlaufen die Kurven ein Minimum, so daß die Druckabhängigkeit mit fallender Temperatur wieder zunimmt.

Diese Gesetzmäßigkeit kann nicht durch den Einfluß einer geringen Zahl von thermischen Fehlstellen erklärt werden, denn dann müßte der Druckkoeffizient mit steigendem Zusatz und fallender Temperatur abnehmen. Diese Beobachtungen legen daher die Vermutung nahe, daß bei einer theoretischen Behandlung der Druckabhängigkeit der Stör

leitung die Assoziation von Leerstellen und Zusatzionen[12,14,15] berücksichtigt werden muß. Die Gl. (4) ist dann zu ersetzen durch:

$$\sigma = eN\,(y - x_k)\,u^+ \tag{9}$$

x_k = Molenbruch der Komplexe.

Unter Berücksichtigung der Komplexbildung ist die Zahl der nicht assoziierten Leerstellen nicht mehr konstant; sowohl mit zunehmender Zusatzkonzentration als auch mit fallender Temperatur nimmt die Zahl der Komplexe zu. Nimmt man an, daß sich das Assoziationsgleichgewicht auch unter Druck verschiebt, so erhält man durch Differenzieren von Gl. (9):

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = \frac{1}{1-(y/x_k)}\left(\frac{1}{x_k}\frac{\partial x_k}{\partial p}\right) + \frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p}\,. \tag{10}$$

$\left(\frac{1}{x_k}\frac{\partial x_k}{\partial p}\right)$ gibt die Änderung der Zahl der Komplexe unter Druck an. Wenn die Assoziation vernachlässigbar klein ist, gilt $y \gg x_k$; die Zahl der Leerstellen, die zur Leitfähigkeit beitragen, bleibt konstant, und Gl. (10) geht in die bekannte Gl. (5) über.

Da eine Druckerhöhung im allgemeinen einer Temperaturerniedrigung entspricht, kann man annehmen, daß die Zahl der Komplexe unter Druck zunimmt und somit die Leitfähigkeit stärker abnimmt. Mit Hilfe der Gl. (10) läßt sich die beobachtete Gesetzmäßigkeit erklären: Sowohl mit zunehmender Zusatzkonzentration als auch mit fallender Temperatur steigt die Konzentration der Komplexe; folglich steigt auch der Druckkoeffizient in beiden Fällen an.

Herrn Prof. W. Jost habe ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu danken. Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[14] O. Stasiw und J. Teltow, Ann. Physik **1** (1947) 261.
[15] J. Teltow, Ann. Physik **5** (1949) 63, 71.

Überreicht vom Verfasser

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge", 25, 3/4, 1960
Herausgegeben von Th. Förster, W. Jost, G.-M. Schwab
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Frankfurt am Main

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, II

Von

W. Biermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. Februar 1960)

Im Teil I[1] dieser Arbeit wurden der Aufbau der Apparatur, die Versuche zur Bestimmung der Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit und die Meßergebnisse an *NaCl*-Proben beschrieben. Es soll nun über die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kaliumhalogenide *KCl* und *KJ* berichtet werden. Zum Schluß folgt eine zusammenfassende Diskussion der Druckkoeffizienten der untersuchten Alkalihalogenide.

Die elektrische Leitfähigkeit von *KCl*

KCl ohne Zusätze. Es wurden drei Einkristalle und drei Preßkörper untersucht. Die Leitfähigkeit der Proben zeigt Abb. 1. Die Meßpunkte der drei Einkristalle liegen alle auf einer Kurve, die mit A markiert wurde. Erst unterhalb von 500 °C erfolgt ein langsames Umbiegen der Eigenleitung in den Störleitungsast. Die Einkristallproben sind folglich alle sehr rein. Es zeigte sich jedoch, daß die Reinheit der Proben bei hoher Temperatur und häufiger Druckbehandlung langsam abnahm. Mit der Messung der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde daher bei tiefen Temperaturen begonnen; zum Schluß wurden die Messungen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach Abschluß der Druckmessungen, die stets einige Tage dauerten, wurde die Leitfähigkeit einer der reinen Einkristallproben erneut gemessen. Das Ergebnis zeigt die Kurve A*. Man findet eine sehr starke Verschiebung des Störleitungsastes; er beginnt nicht mehr unterhalb

[1] Teil I, W. Biermann, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 90.

von 500 °C, sondern bereits bei etwa 600 °C. Der Gehalt an Ver unreinigungen hat folglich während der Messungen zugenommen. E liegt jedoch noch weit unter dem Wert, den die untersuchten Analysen substanzen schon zu Beginn de Messungen besaßen. Kurve B zeig die Leitfähigkeit eines Preßkörper aus *KCl* p.a. Merck, Kurve C au *KCl* von Riedel-de Haen. Die Meß punkte des dritten Preßkörper liegen zwischen den Kurven B und C. Eine zusätzliche Verschmut zung der Preßkörper in der Bomb wurde nicht beobachtet.

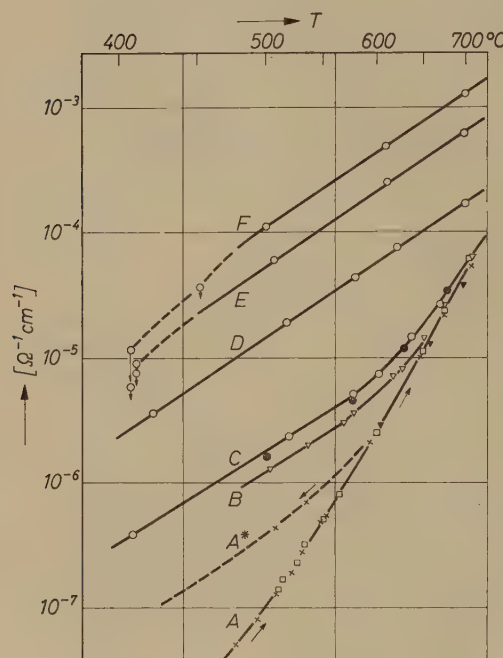

Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit von *KCl*; Kurve A: 3 Einkristalle (□, ×, ▾); Kurve B: Preßkörper aus *KCl* p. a. Merck (▿); Kurve C: Preßkörper aus *KCl* Riedel-de Haen (○), Preßkörper aus *KCl* Riedel-de Haen (●); Kurve D: Preßkörper aus *KCl* + 0,01 Mol-% $SrCl_2$; Kurve E: Preßkörper aus *KCl* + 0,1 Mol-% $SrCl_2$; Kurve F: Preßkörper aus *KCl* + 0,2 Mol-% $SrCl_2$

Die gemessene Eigenleitung von *KCl* läßt sich durch folgend Exponentialfunktion darstellen:

$$\sigma = 6{,}5 \cdot 10^6 \exp(-49600/RT)$$

KCl mit Zusätzen von zwei wertigen Kationen. Als Zusat wurde $SrCl_2$ benutzt. Das Sr^{++}-Ion besitzt einen Radius vo 1,27 Å, der sich nur um 5% vo dem des K^+-Ions mit 1,33 Å un terscheidet (Radien nach GOLD SCHMIDT). Die Leitfähigkeit vo *KCl* mit Zusätzen von $SrCl_2$ wurd bereits gemessen[2]. Die Leitfähig keit der untersuchten Proben is in Abb. 1 eingezeichnet. Bei de Proben E und F konnten ober halb 500 °C gut reproduzierbar Werte gemessen werden, währen bei tieferen Temperaturen ein Abnahme der Leitfähigkeit be konstanter Temperatur erfolgte. Die Länge der Pfeile in Abb. 1 gib die Abnahme der Leitfähigkeit innerhalb einer Stunde wieder. Da di

[2] C. WAGNER and P. HANTELMANN, J. chem. Physics **18** (1950) 73. — H. KELTIN und H. WITT, Z. Physik. **126** (1949) 697. — H. WITT, Z. Physik. **134** (1952) 11

Werte unterhalb der zu erwartenden Leitfähigkeit liegen, ist anzunehmen, daß unterhalb 500 °C die Löslichkeitsgrenze für $SrCl_2$ in KCl bei den Proben E und F überschritten ist. Vermutlich scheidet sich das überschüssige $SrCl_2$ als neue, schlechter leitende Phase aus. Die gleiche Erscheinung wurde bereits früher an $AgBr$- und $CuBr$-Mischkristallen gefunden[3,4]. Die Leitfähigkeitskurve der Probe D mit

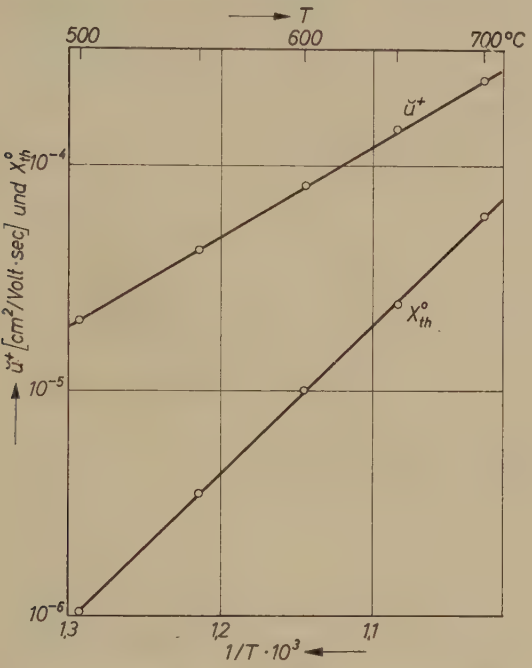

Abb. 2. Beweglichkeit und Leerstellenkonzentration im KCl

einem Zusatz von nur 0,01 Mol-% zeigt auch unterhalb 500 °C den erwarteten Verlauf; ihr Gehalt an $SrCl_2$ liegt folglich wohl noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen läßt sich die Beweglichkeit und die Leerstellenkonzentration berechnen[1]. Das Ergebnis zeigt Abb. 2; eingetragen ist der Molenbruch der thermischen Leerstellen x°_{th} und die Beweglichkeit u^+. Für die Berechnung wurden die von TUBANDT,

[3] E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1938) 295.
[4] W. BIERMANN, Diplomarbeit, Göttingen 1957.

Reinhold und Liebold[5] gemessenen Überführungszahlen benutzt. Die berechneten Werte lassen sich durch folgende Exponentialfunktionen darstellen:

$$u^+ = 2{,}8 \exp(-18100/RT)$$
$$x_{th}^{\circ} = 290 \exp(-29700/RT).$$

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *KCl*

KCl ohne Zusätze. Die gemessene Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *KCl* gibt Abb. 3 wieder. Die Kurve A zeigt die Druckkoeffizienten der drei Einkristalle; ebenso wie bei der Leitfähigkeit liegen auch die Meßpunkte der Druckabhängigkeit noch

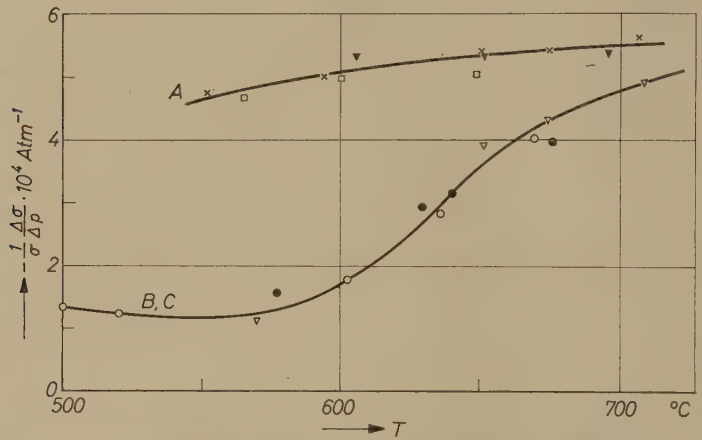

Abb. 3. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KCl* (vgl. Beschriftung der Abb. 1)

hinreichend genau auf einer Kurve. Da die Leitfähigkeitskurve erst unterhalb 500°C in die Störleitung umbiegt, konnte in einem Intervall von 550 bis 710°C die Druckabhängigkeit der Eigenleitung gemessen werden. Damit ist sichergestellt, daß die gefundenen Werte nicht doch noch durch eine geringe Störleitung, wie sie in der Nähe des Übergangsintervalles zwischen Eigenleitung und Störleitung stets vorhanden ist, verfälscht wurden.

Die an den Preßkörpern gefundenen Druckkoeffizienten liegen ebenfalls alle recht gut auf einer Kurve B, C. Der Wendepunkt dieser

[5] C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Z. anorg. Chem. **197** (1931) 225.

Kurve liegt bei etwa der gleichen Temperatur, bei der auch die Eigenleitung in die Störleitung übergeht. Unterhalb 550 °C gibt die Kurve die Druckabhängigkeit der Störleitung wieder, die durch die Änderung der Beweglichkeit unter Druck hervorgerufen wird. Die Druckabhängigkeit der Eigenleitung ist aus dieser Kurve nicht mehr zu entnehmen; erst bei etwa 750 °C wird sie in die verlängerte Kurve A einmünden. Die Kurve B, C gibt im Übergangsgebiet zwischen Eigenleitung und Störleitung recht gut den zu erwartenden Verlauf[1] wieder.

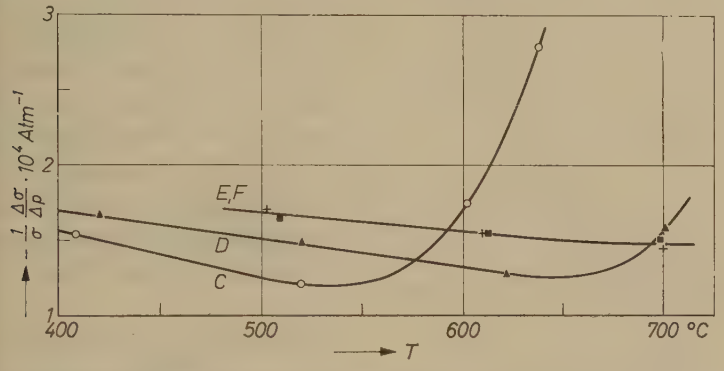

Abb. 4. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KCl* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen (vgl. Beschriftung der Abb. 1)

Der Unterschied zwischen den Druckkoeffizienten der Einkristalle A und der Preßkörper B und C beruht nur auf dem unterschiedlichen Gehalt an Verunreinigungen. Beim *NaCl*[1] waren die untersuchten Preßkörper, beim *KCl* die benutzten Einkristalle sauberer. Die Druckkoeffizienten von *NaCl* und *KCl* zeigen die gleiche theoretisch zu erwartende Gesetzmäßigkeit.

KCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Die Abb. 4 zeigt die Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von $SrCl_2$. Kurve C zeigt zum Vergleich die Druckabhängigkeit eines Preßkörpers aus Analysensubstanz. Man beachte den gegen Abb. 3 veränderten Maßstab von Abszisse und Ordinate, durch den die Kurve C im Übergangsgebiet steiler erscheint. Bei etwa 700 °C erfolgt bei der Probe mit 0,01 Mol-% $SrCl_2$ (Kurve D) bereits ein leichter Anstieg der Druckabhängigkeit mit steigender Temperatur, der durch die thermisch gebildeten Leerstellen bewirkt wird. Die Meßpunkte der beiden Proben mit Zusätzen von 0,1 und 0,2 Mol-%

$SrCl_2$ liegen auf der gleichen Kurve (E, F), die im ganzen Temperaturintervall die Druckabhängigkeit der Störleitung wiedergibt.

Man findet bei den untersuchten $KCl+SrCl_2$-Proben die gleiche Gesetzmäßigkeit für die Druckabhängigkeit der Störleitung, wie sie beim $NaCl$ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen gefunden wurde: Die Proben mit Zusatzkonzentrationen von 0,1 und 0,2 Mol-% zeigen jeweils die gleiche Druckabhängigkeit, die über der der Proben mit einem Zusatz von 0,01 Mol-% liegt, während die Proben mit dem geringsten Zusatz (unerwünschte Verunreinigungen) den kleinsten Druckkoeffizienten besitzen. Eine mögliche Erklärung wurde bereits am Schluß von Teil I[1] diskutiert.

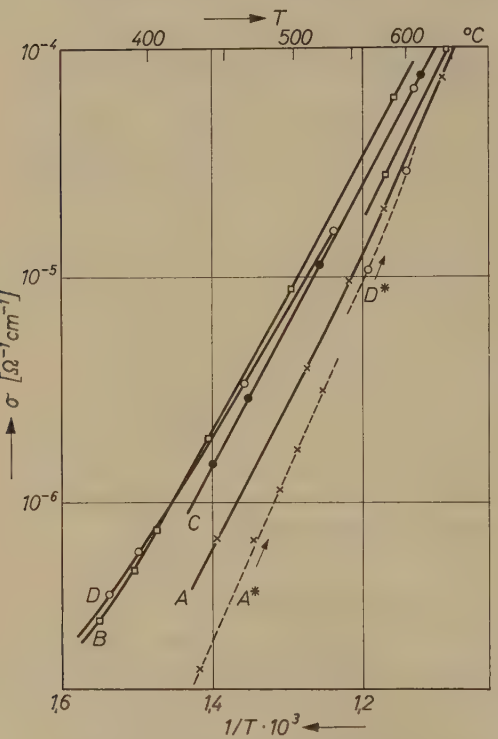

Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit von KJ. Proben A und B: Einkristalle; Proben C und D: Preßkörper

Die elektrische Leitfähigkeit von KJ

KJ ohne Zusätze. Untersucht wurden je zwei Einkristalle und Preßkörper aus KJ. Abb. 5 zeigt die gemessene Leitfähigkeit dieser Proben. Das Ergebnis weicht von dem beim $NaCl$ und KCl gefundenen völlig ab. Während beim $NaCl$ und KCl stets ein Eigenleitungsast und ein Störleitungsast auftraten und die Meßpunkte der Eigenleitung alle auf der gleichen Kurve lagen, findet man beim KJ kein Umbiegen der Leitfähigkeitskurve; außerdem liegen die Meßpunkte der vier Proben auf verschiedenen Kurven, die sich im Extremfall in der Leitfähigkeit um einen Faktor 3 unterscheiden. Ferner wurde beobachtet, daß die Leitfähigkeit, die nach dem Einbau einer Probe in die Druckbombe während des Aufheizens gemessen wurde, geringer war als die Leitfähigkeit, die sich nach einer Temperzeit von etwa 12 Stunden einstellte. In Abb. 5 sind die Leitfähigkeiten, die zuerst gemessen

wurden, als gestrichelte Kurven A* und D* eingezeichnet worden; sie sind nicht reproduzierbar, die Leitfähigkeit steigt langsam auf einen Endwert A bzw. D an. Die Endwerte sind reproduzierbar. Bei den *NaCl*- und *KCl*-Proben wurde dagegen schon während des Aufheizens die richtige, reproduzierbare Leitfähigkeit gefunden.

Da die Leitfähigkeitskurven nicht aus zwei Geraden mit verschiedener Steigung zusammengesetzt sind, ist die Frage, ob die gemessenen Kurven die Eigenleitung oder bereits die Störleitung darstellen. Obwohl die Unterschiede in den Absolutwerten bei fast gleicher Steigung der Kurven Kennzeichen der Störleitung sind, kann man doch wohl auf Grund der noch zu diskutierenden Ergebnisse der Messungen unter Druck annehmen, daß hier Eigenleitung vorliegt. Frühere Messungen[6,7] an reinem *KJ* bestätigen diese Annahme; auch sie zeigten das andersartige Verhalten von *KJ* gegenüber den übrigen Alkalihalogeniden.

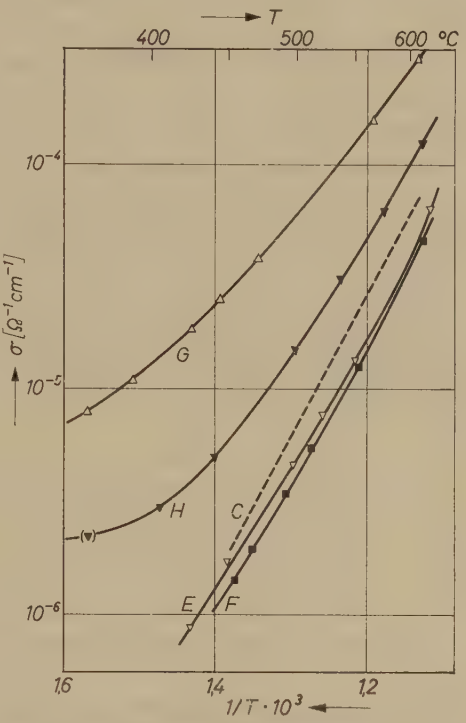

Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit von *KJ* mit Zusätzen. Probe E: *KJ* + 0,01 Mol-% BaJ_2; Probe F: *KJ* + 0,1 Mol-% BaJ_2; Probe G: *KJ* + 1,0 Mol-% BaJ_2; Probe H: *KJ* + 0,1 Mol-% PbJ_2

Die Kurven A und B lassen sich zwischen 500 und 600 °C durch folgende Exponentialfunktionen darstellen:

$$\text{A: } \sigma = 1{,}3 \cdot 10^4 \exp(-34200/RT)$$
$$\text{B: } \sigma = 1{,}1 \cdot 10^3 \exp(-28600/RT).$$

KJ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Ebenso wie bei den Analysensubstanzen konnte auch bei den Proben mit Zusätzen von

[6] W. Lehfeld, Z. Physik **85** (1933) 717.

[7] T. E. Phipps and E. G. Partridge, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1331.

zweiwertigen Kationen keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, obwohl gerade die Leitfähigkeit von Proben mit Zusätzen ein wichtiges Hilfsmittel zur Klärung der offenen Fragen sein sollte. Untersucht wurden Proben mit Zusätzen von BaJ_2 und PbJ_2. Der Radius von Ba^{++} beträgt 1,43 Å, von Pb^{++} 1,32 Å, während das K^+-Ion einen Radius von 1,33 Å besitzt (Radien nach Goldschmidt). Die Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen zeigt Abb. 6. Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit eines Preßkörpers aus reinem *KJ* (Probe C) als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die Proben E und F besitzen etwa die Leitfähigkeit wie die Proben ohne Zusatz; der Absolutwert liegt noch unter dem der Proben B, C und D (Abb. 5), die Steigung dagegen ist etwas geringer. Erst die Leitfähigkeit der Probe G mit einem Zusatz von 1 Mol-% ist merklich größer als die der reinen Substanzen, während die Steigung geringer ist, so daß sie den für Proben mit Zusätzen typischen Verlauf besitzt. Auffallend ist zwar, daß unterhalb 450 °C die Steigung der Kurve stark abnimmt. Zum Vergleich seien einige Aktivierungsenergien als Maß für die Steigung in der Umgebung von 500 °C angegeben:

Probe A:	34,2 kcal/Mol
Probe B und C:	28,6 kcal/Mol
Probe D:	27,1 kcal/Mol
Probe E:	23,8 kcal/Mol
Probe G:	18,6 kcal/Mol.

Bei der Probe H wurde PbJ_2 als Zusatz benutzt. Die Leitfähigkeit sollte etwa mit der der Probe F übereinstimmen. Unterhalb von 400 °C erfolgt mit fallender Temperatur nur noch eine sehr geringe Abnahme der Leitfähigkeit; außerdem sind die gemessenen Werte nicht mehr konstant, sie ändern sich mit der Zeit ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der *KJ*-Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen kann man nicht wie beim *NaCl* und *KCl* die Leerstellenkonzentration und Beweglichkeit berechnen.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *KJ*

KJ ohne Zusätze. Die Ergebnisse der Messungen der Druckabhängigkeit an reinem *KJ* sind in Abb. 7 wiedergegeben. Die Meßpunkte der beiden Einkristalle und die der beiden Preßkörper wurden durch je eine Gerade verbunden. Die Druckkoeffizienten der Ein-

kristalle sind beim *KJ* größer als die der Preßkörper, während beim *NaCl* kein Unterschied zu erkennen war. In einem Temperaturintervall von über 250 °C sind die Druckkoeffizienten fast konstant;

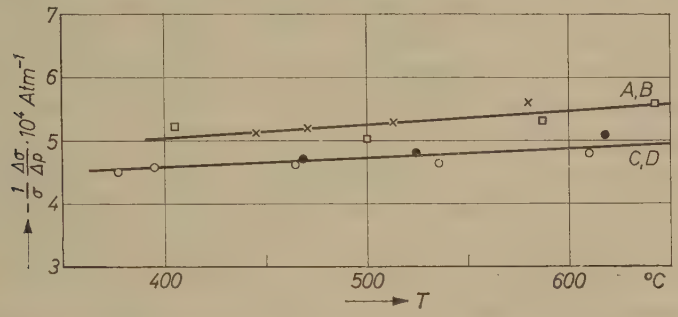

Abb. 7. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KJ* (vgl. Beschriftung der Abb. 5)

ein Umbiegen der Kurven bei tieferen Temperaturen ist nicht zu beobachten. Nach der beim *NaCl* und *KCl* gefundenen Gesetzmäßigkeit sollte daher auch bei 400 °C die Zahl der durch Verunreinigungen

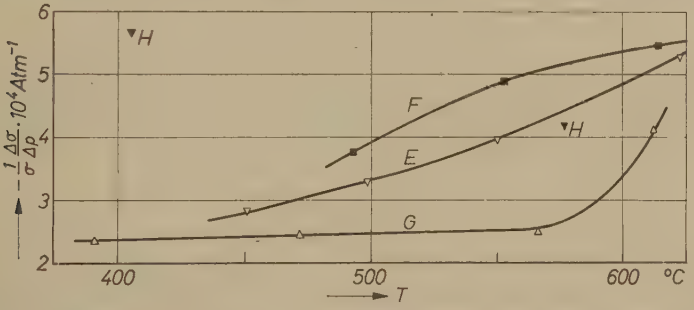

Abb. 8. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KJ* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen (vgl. Beschriftung der Abb. 6)

gebildeten Leerstellen gegenüber der Zahl der thermischen noch verschwindend gering sein, so daß ein Umbiegen der zugehörigen Leitfähigkeitskurve erst unterhalb 400 °C auftreten sollte. Die gemessene Leitfähigkeit (Abb. 5) widerspricht diesem Befund nicht.

KJ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Die Abb. 8 zeigt die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Bei der Probe G mit einem Zusatz von 1 Mol-% BaJ_2 sind die Druckkoeffizienten unterhalb 570 °C konstant, während nach höheren Temperaturen ein Anstieg erfolgt.

Der Verlauf entspricht der bei Proben aus *NaCl* und *KCl* mit einem Zusatz von 0,01 Mol-% zweiwertiger Kationen gefundenen Druckabhängigkeit. Bei den Proben E und F dagegen erfolgt in dem gemessenen Intervall eine langsame Abnahme der Druckkoeffizienten mit fallender Temperatur, während man aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve (Abb. 6) schließen sollte, daß die Druckabhängigkeit etwa gleich der der reinen *KJ*-Proben sein sollte. Die an dem Preßkörper aus *KJ* + 0,1 Mol-% PbJ_2 gemessenen Druckkoeffizienten, bei denen zum Teil große Abweichungen von den eingezeichneten Mittelwerten auftraten, zeigen keine Gesetzmäßigkeit; ein Meßpunkt liegt mit $-7{,}6 \cdot 10^{-4}$ Atm^{-1} bei 616 °C sogar außerhalb der Abbildung. Da die Leitfähigkeit dieser Probe nicht immer reproduzierbar war, ist es verständlich, daß für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit keine befriedigenden Werte mehr gefunden werden konnten.

Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten

Die Zahl der thermisch fehlgeordneten Kationen ist für Schottky-Fehlordnung gegeben durch

$$n_{ih}^{\circ} = N \exp\left(-\frac{\overline{G}_{\square}}{2RT}\right), \tag{I}$$

wobei $\overline{G}_{\square}$ die zur Schaffung von einem Mol Kationen- und einem Mol Anionenleerstellen erforderliche freie Enthalpie. Für die Beweglichkeit erhält man einen analogen Ausdruck:

$$u^{+} = u_{\circ} \exp\left(-\frac{\overline{G}_{W}}{RT}\right), \tag{II}$$

wobei $\overline{G}_{W}$ die zur Schaffung eines Mols aktivierter, wanderungsfähiger Leerstellen erforderliche freie Enthalpie bedeutet. Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$ erhält man durch Differenzieren der beiden Gleichungen nach dem Druck p:

$$\frac{1}{n_{ih}^{\circ}} \frac{\partial n_{ih}^{\circ}}{\partial p} = -\frac{\overline{v}_{\square}}{2RT} \tag{III}$$

$$\frac{1}{u^{+}} \frac{\partial u^{+}}{\partial p} = -\frac{\overline{v}_{W}}{RT}. \tag{IV}$$

Das Aktivierungsvolumen $\overline{v}_{\square}$ ist gleich der Änderung des Volumens bei der Schaffung von einem Mol Kationen- und einem Mol Anionenleerstellen, während das Aktivierungsvolumen $\overline{v}_{W}$ gleich der Änderung, die auftritt, wenn ein Mol der beweglichen Ionen in den Übergangszustand gebracht wird.

Die Gleichungen gelten formal auch für FRENKEL-Fehlordnung. Die bei FRENKEL-Fehlordnung auftretenden Aktivierungsvolumina seien mit $\bar{v}^*$ und $\bar{v}_W^*$ bezeichnet. $\bar{v}^*$ ist gleich der Volumenänderung bei der Schaffung von einem Mol Leerstellen und der gleichen Zahl von Zwischengitterteilchen; $\bar{v}_W^*$ gibt die Volumenänderung an, die auftritt, wenn ein Mol der beweglichen Ionen in den Übergangszustand gebracht wird.

Bei SCHOTTKY-Fehlordnung ist $\bar{v}_\square$ in erster Näherung gleich dem Molvolumen v_M, da zur Schaffung der Leerstellen ein Mol Kationen und ein Mol Anionen an den Kristall neu angebaut werden müssen. In zweiter Näherung kommt zu dieser Volumenänderung noch ein kleiner Betrag v_G, der durch Änderung von Gitterabstand und Gitterfrequenz in der Nachbarschaft einer erzeugten Leerstelle hervorgerufen wird. Bei FRENKEL-Fehlordnung dagegen wird eine Volumenänderung nur durch Änderung von Gitterabstand und Gitterfrequenz bewirkt.

Die Größen v_G und $\bar{v}_W$ lassen sich aus bereits theoretisch berechneten Größen grob abschätzen. Nach MOTT und LITTLETON[8] beträgt im *NaCl*-Gitter die Verschiebung x der nächsten Nachbarn einer Leerstelle aus ihren normalen Gitterplätzen nach außen: $x/a = 0{,}07$ (a = Gitterabstand). Für die Verschiebung der nächsten Gitterbausteine durch ein Ion, das sich im Übergangszustand befindet, ergeben die theoretischen Abschätzungen der genannten Autoren $x/a = 0{,}13$. Nimmt man an, daß sich diese Änderungen in der Nachbarschaft von Leerstellen und Teilchen im Übergangszustand nach außen hin als Volumenänderungen in entsprechender Größe bemerkbar machen, so erhält man folgende Werte: $v'_G/v_M \approx 0{,}2$, $\bar{v}'_W/v_M \approx 0{,}4$. Die wirkliche Volumenänderung des Kristalls kann natürlich von den so erhaltenen Werten stark abweichen, so daß man bei Benutzung der Größen stets bedenken muß, daß sie nur grobe Abschätzungen darstellen.

Nach den Ausführungen im Teil I[1] läßt sich aus der gemessenen Druckabhängigkeit der Eigenleitung und der Störleitung die Änderung der Beweglichkeit und der Leerstellenkonzentration mit dem Druck bestimmen. Die Druckkoeffizienten der Störleitung wurden beim *NaCl* und *KCl* zwar über ein Intervall von 300 °C gemessen, doch die Größe $\frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p}$ und ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich nicht genau

[8] N. F. MOTT and M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 485.

bestimmen, da die Meßpunkte der Proben mit Zusätzen nicht auf der gleichen Kurve liegen. Erst wenn die vorhandene Gesetzmäßigkeit zwischen der Größe der Druckkoeffizienten und dem Gehalt an Verunreinigungen quantitativ bestimmt werden kann, wird es möglich sein, die Messungen genauer auszuwerten. Es ist daher wünschenswert, die Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu erweitern, so daß sie auch die Effekte höherer Ordnung wie den Einfluß der Komplexbildung und die Temperaturabhängigkeit der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit quantitativ beschreibt.

Zur weiteren Auswertung soll vorerst mit einem konstanten, temperaturunabhängigen Druckkoeffizienten der Störleitung gerechnet werden:

$$NaCl \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -1{,}2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}$$

$$KCl \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -1{,}3 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}.$$

Die Werte wurden der Abb. 12, Teil I[1], und der Abb. 4 in dieser Arbeit entnommen. Die Druckkoeffizienten der Proben mit großen Zusätzen bei tiefen Temperaturen wurden nicht berücksichtigt, da bei ihnen die Assoziation von Fehlstellen wahrscheinlich nicht vernachlässigt werden kann. Für die Änderung der Beweglichkeit der Leerstellen unter Druck erhält man folglich:

$$NaCl \quad \frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p} = -1{,}2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}$$

$$KCl \quad \frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p} = -1{,}3 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}.$$

Nimmt man an, daß die gemessene Druckabhängigkeit der KJ-Probe mit einem Zusatz von 1 Mol-% BaJ_2 (Abb. 8, Probe G) nur durch die Änderung der Beweglichkeit hervorgerufen wird, so erhält man für

$$KJ \quad \frac{1}{u^+}\frac{\partial u^+}{\partial p} = -2{,}4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}.$$

Aus der Abb. 11, Teil I, und den Abb. 3 und 7 dieser Arbeit erhält man für die Druckabhängigkeit der Eigenleitung:

$$NaCl \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -3{,}9 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}\ (700\,^\circ\mathrm{C})$$

$$KCl \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -5{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}\ (700\,^\circ\mathrm{C})$$

$$KJ\text{-Einkristalle} \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -5{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}\ (600\,^\circ\mathrm{C})$$

$$KJ\text{-Preßkörper} \quad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -4{,}9 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Atm}^{-1}\ (600\,^\circ\mathrm{C}).$$

Aus den aufgeführten Druckkoeffizienten der Eigenleitung und der Störleitung erhält man für die Druckabhängigkeit der Zahl der thermischen Leerstellen:

$$NaCl \quad \frac{1}{n^\circ_{th}} \frac{\partial n^\circ_{th}}{\partial p} = -2{,}7 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Atm}^{-1}\ (700\,^\circ\mathrm{C})$$

$$KCl \quad \frac{1}{n^\circ_{th}} \frac{\partial n^\circ_{th}}{\partial p} = -4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Atm}^{-1}\ (700\,^\circ\mathrm{C}).$$

Da beim KJ der für die Änderung der Beweglichkeit angegebene Wert sehr unsicher ist und sich außerdem die Druckkoeffizienten der Preßkörper und Einkristalle voneinander unterscheiden, kann für die Änderung der Zahl der Leerstellen kein genauer und zuverlässiger Wert angegeben werden:

$$KJ \quad \frac{1}{n^\circ_{th}} \frac{\partial n^\circ_{th}}{\partial p} \approx -2{,}8 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Atm}^{-1}\ (600\,^\circ\mathrm{C}).$$

Auf eine weitere Auswertung der Messungen an KJ-Proben sei daher verzichtet.

Aus den für $NaCl$ und KCl gefundenen Werten der Druckabhängigkeit der Beweglichkeit und der Zahl der Leerstellen lassen sich mit Hilfe der Gl. (III) und (IV) die Aktivierungsvolumina berechnen und mit den theoretisch abschätzbaren Werten vergleichen. In der ersten und sechsten Spalte der Tabelle sind die aus den Meßergebnissen berechneten Aktivierungsvolumen eingetragen. Die Molvolumina für 700 °C sind in der zweiten Spalte angegeben. In der dritten und siebenten Spalte sind die nach Mott und Littleton[8] abgeschätzten Volumenänderungen eingetragen.

Tabelle
Angaben in cm³/Mol

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	$\bar{v}_\square$	v_M	v'_G	$v_M + v'_G$	$v_G = \bar{v}_\square - v_M$	$\bar{v}_W$	$\bar{v}'_W$
NaCl	43	31	6	37	12	9,5	12
KCl	67	42,5	8,5	51	24,5	10	17

Die ermittelten Größen lassen sich nach den Ausführungen von S. 263 miteinander vergleichen. Es sollte gelten:

1. $\bar{v}_\square \sim v_M$
2. $\bar{v}_\square \approx v_M + v'_G$
3. $\bar{v}_W \approx \bar{v}'_W$.

Durch Vergleich der ersten und zweiten Spalte der Tabelle sieht man daß die 1. Aussage hinreichend genau erfüllt ist. Durch Vergleich de Werte der ersten und vierten Spalte läßt sich die 2., durch Vergleic der sechsten und siebenten Spalte die 3. Annahme nachprüfen. Ma findet zwar keine gute Übereinstimmung der Werte, wenn man abe bedenkt, mit wie groben Annahmen die abgeschätzten Größen be lastet sind, so ist das Ergebnis doch befriedigend. Weitere Vergleich lassen sich zwischen den Aktivierungsvolumina bei Schottky-Feh ordnung und denen bei Frenkel-Fehlordnung ziehen. Wie bereit diskutiert, sollte gelten:

$$4.\quad \bar{v}_{\square} > \bar{v}^*$$
$$5.\quad v_G \approx \bar{v}^*$$
$$6.\quad \bar{v}_W \approx \bar{v}_W^*.$$

Da die innerhalb eines Fehlordnungstyps bei den einzelnen Salze auftretenden Unterschiede vernachlässigt werden müssen, ist natürlic nur eine ungefähre Übereinstimmung zu erwarten. Für $AgBr$, bei der bei tiefen Temperaturen Frenkel-Fehlordnung vorliegt, fan Kurnick[9] folgende Aktivierungsvolumen:

$$\bar{v}^* = 16 \quad \text{cm}^3/\text{Mol}$$
$$\bar{v}_W^* = \ 7{,}4 \ \text{cm}^3/\text{Mol (für Leerstellenwanderung).}$$

Die 4. Beziehung, die besagt, daß bei Schottky-Fehlordnung ein größere Druckabhängigkeit der Fehlstellenkonzentration als be Frenkel-Fehlordnung zu erwarten ist, ist sehr gut erfüllt (Vergleic mit der ersten Spalte). Ebenso stimmen die in der fünften Spalte de Tabelle angegebenen, aus den Messungen ermittelten Größen innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit mit dem Wert $\bar{v}^*$ überein Die gleiche Übereinstimmung findet man auch zwischen $\bar{v}_W^*$ und de aus den Messungen ermittelten Werten $\bar{v}_W$ in der sechsten Spalte.

Herrn Prof. W. Jost danke ich für die Anregung und Förderun dieser Arbeit.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemein schaft unterstützt.

[9] S. Kurnick, J. chem. Physics 20 (1952) 218.

Lebenslauf

Am 7. 1. 1933 wurde ich als Sohn des Betriebsleiters Wilhelm Biermann und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Kühneweg, in Duisburg geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch in Duisburg besuchte ich ab Herbst 1943 bis zum Kriegsende 1945 die "Städtische Zubringerschule zu Barntrup", eine Entlastungsschule des Gymnasiums in Lemgo in Lippe. Als im Herbst 1945 das naturwissenschaftliche Mercator-Gymnasium in Duisburg wieder eröffnet wurde, trat ich dort in die Quinta ein. Am 3. März 1953 habe ich an dieser Schule die Reifeprüfung bestanden.

Am 28. April 1953 wurde ich an der Universität zu Köln immatrikuliert. Im 5. Fachsemester habe ich am 25. Juli 1955 die Vordiplomprüfung für Physiker abgelegt. Im September 1955 habe ich mich in Köln exmatrikulieren und am 27. Oktober des gleichen Jahres an der Georg-August-Universität zu Göttingen immatrikulieren lassen. Meine Diplomprüfung für Physiker habe ich am 19. Februar 1958 abgelegt. Unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. W. Jost, habe ich im Institut für physikalische Chemie der Universität zu Göttingen meine Dissertation angefertigt.